



表面分析技術

4. 赤外分光とラマン分光

池田照樹*・大久保優晴*

Infrared and Raman Spectroscopy

Teruki IKEDA* and Yusei OHKUBO*

* JASCO Corporation, Spectroscopic Products Division
2967-5, Ishikawa-cho, Hachioji-shi, 192 JAPAN

Abstract

Vibrational spectroscopy as Infrared (IR) and Raman spectroscopy is used in such various fields as polymer science, semiconductor industry and biochemistry. IR and Raman are useful for characterizing the surface of advanced materials. For example Raman spectroscopy is utilized for structure determination of the diamond like carbon, which is coated on a magnetic disk. In this report, we discussed principles, systems and applications of IR and Raman spectroscopy. Particularly ATR and RAS (GAR) method are reported as interesting applications of IR spectroscopy.

I. 赤外分光法

1. はじめに

赤外分光法は物質の構造解析やルーチン分析に幅広く用いられている。分析の手法は結晶や分子の振動に起因する赤外吸収スペクトルの測定および解析を通して多くの知見を得るのが一般的な手法である。測定される振動スペクトルが物質固有のパターンを示すため、不純物や異物の同定に用いられる。赤外分光法の応用としては半導体、高分子等の高機能材料の評価、化学物質のルーチン分析、あるいはタンパク質等、生体分子の構造解析がある。

2. フーリエ変換型分光光度計 (FTIR)

赤外吸収スペクトルの測定装置としては、フーリエ変換型赤外分光光度計 (FTIR) が一般的に用いられている。走査型マイケルソンの干渉計を用いて試料の透過あるいは反射光のインターフェログラムを測定し、そのフーリエ変換よりスペクトルを得ている。詳細については

成書¹⁾を参考にしていただきたい。FTIR 分光光度系の基本的な構成は光源、干渉計、試料室および検出器からなる。図1に日本分光製 FT/IR-600型の光学系を示す。

光源、光学素子 (ビーム・スプリッタ)、検出器を選択することにより遠赤外、近赤外領域への拡張も可能である。測定法に関しては透過測定、反射測定が中心であ

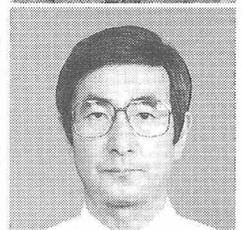
——池田 照樹——

昭和49年熊本大学大学院理学研究科修士課程修了、同年日本分光(株)入社、レーザーラマン分光装置の開発・応用研究業務を経て現在 FTIR、レーザーラマンの開発に従事。学術博士

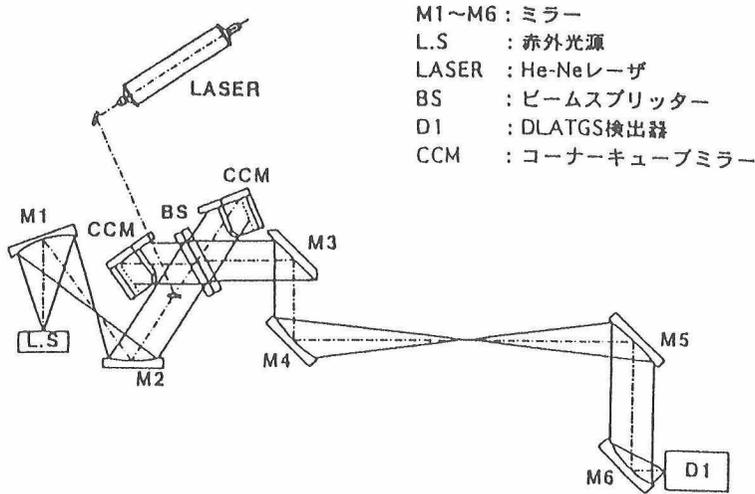


——大久保 優晴——

昭和57年北海道大学理学研究科化学第二専攻博士課程修了、同年日本分光(株)入社。FTIRの開発業務を経て現在 FTIR を用いた各種応用技術の研究に従事。理学博士



* 日本分光株式会社
(〒192 東京都八王子市石川町 2967-5)



- M1~M6 : ミラー
- L.S : 赤外光源
- LASER : He-Neレーザー
- BS : ビームスプリッター
- D1 : DLATGS検出器
- CCM : コーナーキューブミラー

図1 FT/IR-600型の光学系

るが、試料の種類や形態あるいは目的に応じて、全反射 (ATR) 法、反射吸収法 (RAS)、拡散反射 (DR) 法、光音響 (PAS) 法など、様々なサンプリング技術が確立されている。また、示差走査熱量 (DSC)、熱重量 (TG) などの熱分析あるいは、液体クロマトグラフィー (LC)、ガスクロマトグラフィー (GC) と組み合わせた測定システムも各種開発されている。ここでは、表面分析法として有用である全反射法、反射吸収法について述べる。

3. 全反射 (ATR) 法

ATR法^{2,3)}は、分析手法としては、古くから用いられており、赤外域でも FTIR 法による高感度化に伴い、定性あるいは状態分析法として様々な分野で利用されている。原理的に試料の界面近傍の情報が得られるのが大きな特長である。また、水溶液のように吸収係数が非常に大きく透過測定が困難な試料の測定にも利用される。ATRの概念図を図2に示す。ATR法では試料表面上に高屈折率プリズムを密着させ、赤外光を臨界面より大きい角度で入射する。プリズムと試料界面で全反射が起き、このときプリズムから試料側にしみだすエバネッセント波が試料に吸収がある波長域で吸収される。反射光を測定することにより、吸収スペクトルに類似した

ATR スペクトルが得られる。エバネッセント波は表面から指数関数的に減衰するので、表面近傍の情報を反映しており、特に表面の高感度分析に有用な手法である。侵入深さは入射角、プリズムおよび試料の屈折率、波長また入射光の偏光状態にも依存するため、深さ方向の解析には注意が必要である。入射角が大きくプリズムの屈折率が大きいほど、表面近傍の情報がスペクトルに反映される。赤外域では KRS-5 ($n=2.4$)、Ge ($n=4.0$)、ZnSe ($n=2.4$) などの ATR プリズムが用いられる。試料の微細化に伴い微小領域の測定が要求されているが、カセグレイン鏡を用いた顕微 ATR を用いることにより数 $10\mu\text{m}$ の微小領域の ATR 測定が可能になっている。

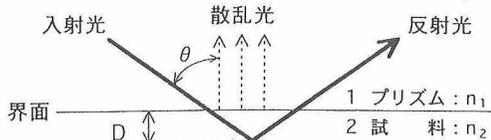


図2 ATRの概念図

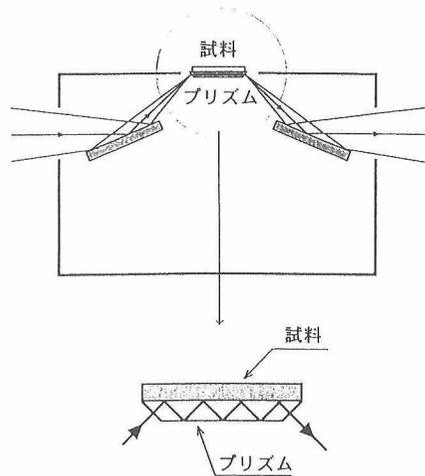


図3 マクロ ATR の光学系

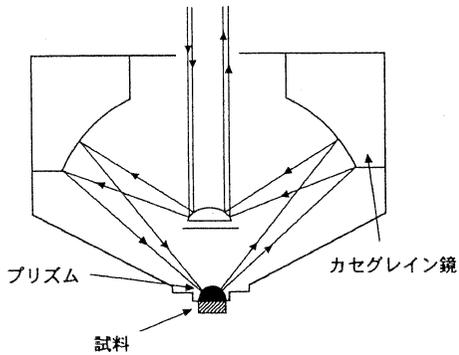


図4 顕微ATRの光学系

マクロ型のATR装置および顕微ATR装置の光学系をそれぞれ図3, 図4に示す。ATR分析が有用な試料を以下に示す。

- ・溶融, 溶解あるいは粉碎が困難な物質
(薄膜法で測定が困難な物質)
- ーゴム, ウレタン・フォーム, 皮革, 高分子材料などー
- ・表面層あるいは薄膜
- ーペイント・ワニスなどの塗膜, 接着テープの表面, 紙, 金属, 布, 皮革のコーティング材などー
- ・水溶液の測定

4. ATR法を用いた測定例

ATR法ではATRプリズムの選択あるいは入射角を変えることにより深さ方向に関する情報も得ることができる。また, 顕微ATRは微小領域ばかりではなく接触面積が小さいため, 凹凸のある試料, 曲率のある試料に対してでも有用である。図5に布(木綿)上に付着した染

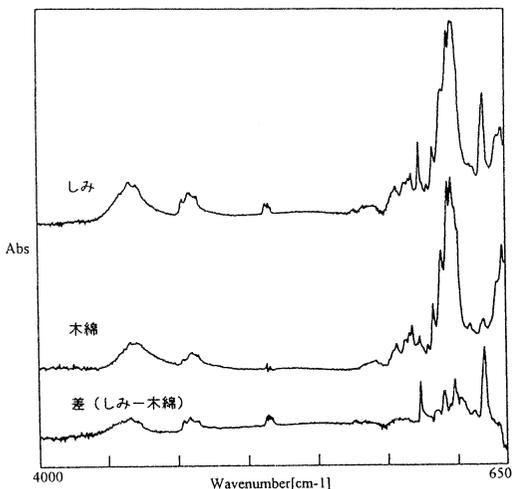


図5 布(木綿)上に付着した染みの測定

みの分析結果を示す。染みが小さいため(50×50 μ m)顕微ATRを用いて測定している。染みのないところとの差スペクトルから, 染みはシリコンオイルであることがわかった。

図6には漆器表面の漆の分析結果を示す。スペクトルA, Bはそれぞれ100年および数年前に塗られたものであるが, OHおよびCH振動領域で顕著な違いが認められ, 経年変化, 成分あるいは塗り方の違いを反映していると考えられる。Geプリズムの顕微ATRを使用することにより試料片が数ミリ程度の断片でベースが比較的固い物質でも測定が可能である。

図7には, PET(ポリエチレンテレフタレート)表面のナイロン層(0.5 μ m)を同じ入射角で2種のプリズムを用いて測定した例を示す。AはKRS-5のプリズム, BはGeのプリズムによる測定結果である。それぞれのプリズムに対して光の侵入深さが違うためGeプリズムでは表面層のナイロン層のみのスペクトルが得られているがKRS-5プリズムではナイロン以外にPETに

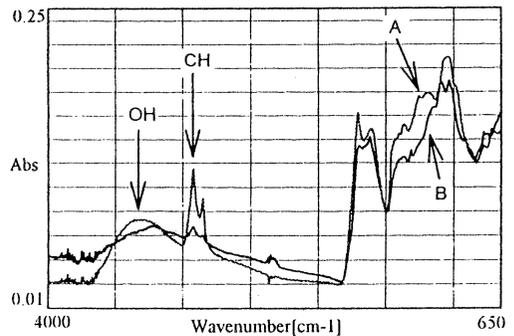


図6 漆器表面の分析

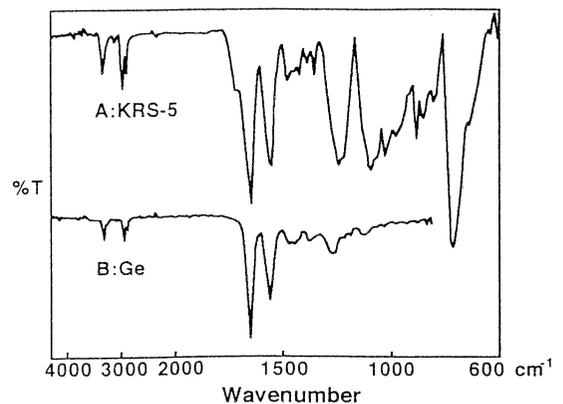


図7 ポリエチレンテレフタレート表面のナイロン層の測定

よる吸収が認められる。ごく薄い表面層だけを測定する場合はGeのプリズムが有用である。ATR法は基本的には表面分析技術であるがプリズムと入射角を組み合わせることにより内部の情報も非破壊で取り出すことができる。

5. 反射吸収 (RAS) 法

表面分析という点では薄膜測定に利用される反射吸収法 (RAS) も有用である。高感度反射法⁴⁾とも呼ばれ、金属基板上の薄膜の測定に有効な手法である。p偏光成分を大きな入射角 (~80度) で入射することにより、基板表面に垂直な方向に強い電場が形成され、また有効照射面積が大きくなることにより、通常の透過、反射測定に比べより高感度の検出が可能になる。また、基板表面に垂直な双極子モーメントをもつ種のみが検出され、薄膜の配向状態などの異方性に関する情報も得られる。また顕微RAS装置を用いることにより、微小部位の薄膜測定も可能になっている。測定対象としてはコンパクトディスク・金属・半導体の表面薄膜の定性・定量、LB膜の定性・定量測定に用いられている。測定例として図8にシリコン基板上のSiO₂膜 (約300Å) の測定、また図9にはハードディスク表面のフッ素樹脂系潤滑油 (約30Å) の測定例を示す。通常の反射測定では測定困難な薄膜試料の測定が可能になる。ここでは表面分析に有用な全反射法、高感度反射法を中心に赤外分光法の概要について述べた。赤外分光法は、装置の高感度化に伴い、より微量、より微小領域の分析が可能になってきている。

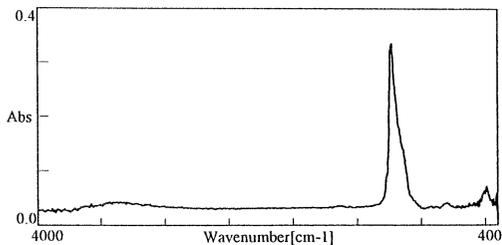


図8 シリコン基板上のSiO₂膜 (約300Å)

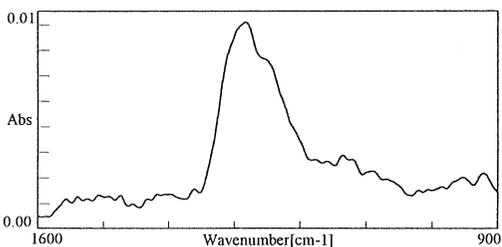


図9 ハード・ディスク表面のフッ素樹脂系潤滑油 (約30Å)

赤外分光法のもつ、測定の簡便さと非破壊測定であることの利点をいかすことにより、今後多くの分野での利用が期待される。

II. ラマン分光法

1. はじめに

物質にある特定の周波数 ν_0 の光を照射すると、その照射した光と同じ周波数の光 ν_0 の光が散乱される。この散乱光はレーリー散乱光と呼ばれる。それとともに非常に弱い照射した光と異なる周波数 ($\nu_0 \pm \nu$) の光も散乱される。この弱い散乱光を発見者の名にちなんでラマン散乱光と呼ぶ。

ラマン分光法はレーザーの出現で飛躍的な発展を遂げた。それから得られる情報は分子や格子の振動に関するもので、赤外分光法と非常に類似しているが、ラマン分光法特有の様々な特徴を有している。機能性材料の局所分析に用いられている顕微ラマン分光法もその一つである。また磁気ディスクのコーティング膜であるダイヤモンドライクカーボンの構造解析にもなくてはならない分析法となっている。現在ラマン分光法は物質に関するより詳細な基礎研究から半導体材料評価などの工業的利用まで幅広く利用されるようになった。ここではラマン分光法の特徴と原理および測定装置を概説し、材料を中心にしたいくつかの応用例について紹介する。

2. どのような材料が分析の対象となるか

対象となる材料には様々なものがあるが、その代表的なものを以下にあげる。詳細は応用の節で述べる。

- 1) カーボンファイバーなどの炭素材料および磁気ディスク上のダイヤモンド膜の構造解析
- 2) 半導体：太陽電池の材料となるシリコンの構造解析、半導体レーザーの材料となるGaAs, AlGaAsなどの構造解析、製品の評価、異物の分析など
- 3) 高分子：フィッシュアイなどの異物の分析、偏光測定による配向解析、導電性高分子の構造解析
- 4) セラミックス：SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂, BNなどのアモルファスおよび結晶構造解析、局所における結晶変態や残留応力の分布測定。
- 5) 複合材料：グラスファイバーとエポキシなどのマトリックスとの界面における構造解析。

材料の中でラマン分光分析の対象とならないもの、あるいは測定が困難なものはいくつかある。ほとんどの化合物はラマン活性でありラマン散乱光も観測されるが、金属のように大部分の光を反射し、吸収あるいは透過しないものは検出できるだけのラマン光は散乱されない。

しかし金属が酸化物あるいは窒化物等になれば当然ラマン光も観測され、対象となりうる。次に可視領域の強いレーザーを試料に照射するため、その光で反応したり燃えたりするものは測定が困難である。特に顕微ラマンなどでレーザービームを1 μm 程度まで絞ったときは注意を要する。一般に着色試料は燃えやすく蛍光の妨害も受けやすい。

表面分析法としてのラマン分光法は試料がどの程度励起レーザー光を吸収するか大きく依存する。後述するように共鳴ラマン効果を示すものであればレーザーの進入深さは数百Åである。カーボンでは約200Å、半導体のSiは約3000Åといわれている。一方ガラスなど透明なものは数cmでもレーザー光が入る。最近は共焦点光学系を用いることによりこの深さ分解能が大きく改善されつつある。

3. ラマン効果

詳細な説明は成書⁵⁾⁶⁾を参考にするととして、ここでは概括的に解説する。

分極率 α (テンソル量)の分子に振動数 ν_0 の振動電場 E (ベクトル量)が作用すると、分子に誘起される分極 P は次のようになる。

$$P = \alpha E \\ = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1)$$

ここで E_0 は振幅、 t は時間である。分子を構成している原子核が振動数 ν_1 で振動していると、分子の電子配置も同じ振動数 ν_1 で振動していると考えられる。したがって分極率 α も ν_1 で振動していることになる。原子核の変位を Q (基準座標)とすると、

$$Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_1 t \quad (2)$$

となる。ここで Q_0 は振動の振幅である。振幅が小さいときは α は Q の一次関数として次式のように近似できる。

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q \quad (3)$$

ここで α_0 は平衡位置での分極率、 $(\partial\alpha/\partial Q)_0$ は平衡位置での Q の変化による α の変化率である。式(2)、(3)を(1)に代入すると、

$$P = \{\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_0 Q_0 \cos 2\pi\nu_1 t\} E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \\ = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + 1/2 (\partial\alpha/\partial Q)_0 E_0 Q_0 \\ \{\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_1)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_1)t\} \quad (4)$$

となり、 P は ν_0 、 $\nu_0 + \nu_1$ 、 $\nu_0 - \nu_1$ で振動する三つの項からなる。古典電磁気学によれば、 ν で振動する電気双極子はその周波数の光を放出することがよく知られている。したがって式(4)によれば ν_0 および $\nu_0 \pm \nu_1$ の光が放出されることを意味している。 ν_0 は試料に照射した光と同

一の周波数をもつレーリー散乱光であり、 $\nu_0 \pm \nu_1$ がラマン散乱光である。 $\nu_0 + \nu_1$ をアンチストークス線、 $\nu_0 - \nu_1$ をストークス線と呼んでいる。式(4)から明らかなようにラマン散乱が現れるためには $(\partial\alpha/\partial Q) \neq 0$ 、すなわち振動によって分極率が変化する必要がある。これは振動によって分子の双極子能率が変化するときのみみれる赤外吸収法と対照的である。以上の説明以外に、ラマン散乱は分子と電磁波との相互作用によって生じるエネルギー準位の遷移に伴う量子的な現象であり、エネルギー量子論からも説明できる。

4. ラマン散乱測定装置⁷⁾

ラマン散乱光測定装置は励起光を試料に照射し、散乱された光を分光器で分光した後、検出するという構成になっている。これは蛍光分光光度計とほぼ同じ構成である(図10参照)。異なる点は励起光に単色性がよく、輝度が高く、コヒーレントな光のレーザーを使うことと、ラマン光が非常に弱いため(励起光に比べ 10^{-6} ~ 10^{-12} 程度)迷光の少ない明るい分光器と高感度の検出器が必要なことである。レーザーラマン分光光度計で最も多く用いられるレーザーはAr⁺イオンレーザー(488nmおよび514.5nmを多用する)である。ほかにもKr⁺レーザーやYAGレーザー等が用いられる。最近は半導体レーザーを使用した報告もある。

分光器は強いレーリー散乱光と弱いラマン散乱光を分離する必要があるため、これまでは大型のダブルモノクロメータやトリプルモノクロメータを光電子増倍管とともに用いていた。最近はアレイタイプのマルチ検出器や2次元検出器CCDの利用が多くなり、分光器もその専用機が作られるようになった。CCD専用分光器は、基本的にはトリプルモノクロメータであるが、前二つの分光器がレーリー散乱光カットのためゼロ分散配置になっており、第3の分光器で分散後CCDで検出する。

図11に日本分光製NRS-2000の光学配置と図12にその外観を示した。通常測定と顕微ラマン測定が同じ試料室でできるように工夫されている。また前二つの分光器の代わりにノッチフィルターを用いてレーリー光をカットし、シングルモノクロメータのみで使用することも可能である。約1 μm の微小領域のラマンが測定できる顕微ラマン測定は、このレーザーラマン分光法の特徴の

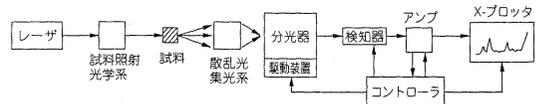
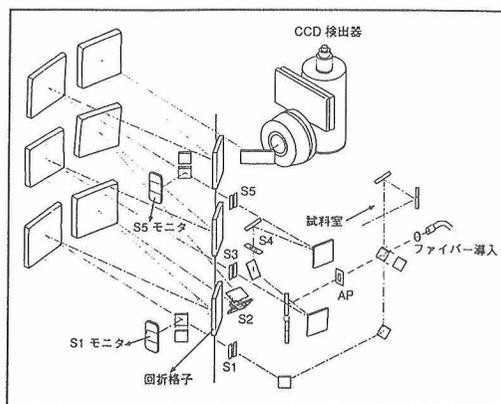


図10 レーザーラマン分光光度計の構成例



分光器の光学系

AP: アパーチャ S1~S5: スリット

図 11 日本分光製 NRS-2000 レーザーラマン分光光度計の光学配置



図 12 NRS-2000 の外観

一つである。微小領域の構造解析や微小異物の分析などに使われる。

このほかに最近普及してきたフーリエ変換ラマン分光法がある。原理としては分散方式のラマン分光器と同じであるが、分光にフーリエ変換干渉計を用いることが従来法とは異なる。励起光に1.06 μm のYAGレーザーを使うため、可視領域で妨害となる蛍光の影響が非常に小さくなる。

5. レーザーラマン分光法の応用

現在ラマン分光法の利用は基礎研究から医学や工業的利用まで多岐に渡っている。その代表的な例を以下にいくつか挙げる。

1) 共鳴ラマン、SERS

表面分析の例では共鳴ラマンやSERSを応用したものがある。共鳴ラマン効果は試料の電子吸収バンドにレーザーの波長が一致したとき、通常のラマン強度の 10^4

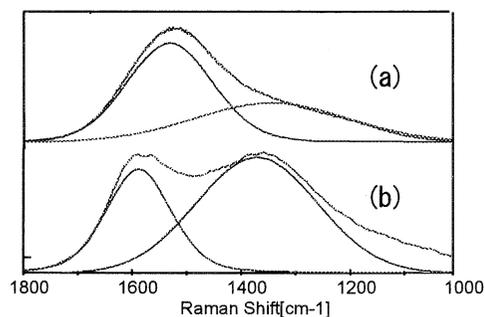


図13 ハードディスク保護膜(DLC)のラマンスペクトル

倍程度に強くなる現象で、この効果を用いるとLB膜の単分子層や界面、薄膜、吸着種などの状態を調べることができる。SERSはSurface Enhanced Raman Scatteringの略で金、銀、白金などの金属上に吸着した化学種のラマン強度が $10^4 \sim 10^6$ 倍増強される現象をいう。その理論的背景は完全には解明されていないが、金属表面での表面プラズモンの励起が関与した機構や、吸着剤-吸着質間の電荷移動(CT)に関した共鳴ラマンなどの相乗効果によるといわれている。この原理を使って電極上で起こっている電気化学反応や生体関連分子の電荷移動を調べる研究が行われている。

2) ハードディスク上のDLC膜の評価

グラファイトやカーボンの分析はラマン分光法が最も得意としているものである。特にアモルファスカーボンやダイヤモンドライクカーボン(DLC)は電子線回折などの分析手法では明確な構造解析ができない。ラマン分光法では結晶と非晶質の割合を推定したり、構造と物性との関連をみることもできる。DLCは非晶質でありながらセラミックスの2倍以上の堅さをもっているため、最近ではハードディスクやMRヘッド、光学素子の保護膜として用いられている。ラマン分光法はそのDLC膜の評価法の一つであるが、他の分析機器より多くの情報をもたらす。図13にその測定例を示した。(a)と(b)はそれぞれ異なるメーカーのハードディスクの表面のラマンスペクトルを測定したものである。一般に 1350 cm^{-1} 付近のバンドは sp^3 構造をもち、このピークが強いものは堅くて耐磨耗性があり、 1600 cm^{-1} のバンドは sp^2 構造が多く、もちろいが潤滑効果があるといわれている。最近はこのハードディスク工場の品質管理部門にもラマン測定装置があり、最終的な製品評価をしている。

3) 半導体の評価⁸⁾

ラマン分光法は固体物理の分野でも多く利用されている。中でも半導体の評価はその工業的価値が高い。例えばSiのラマンスペクトルは結晶と非晶質、結晶粒径などで大きく変化する。またICなどの素子に製造プロセスで歪みが残ると回路が誤動作したり、破壊したりする。その歪みの評価は局所領域で行う必要があり、顕微ラマン分光法が使われる。ピークのシフト値からその残留応力を見積ることができる。さらにAlGaAsなどのレーザーダイオード開発や超格子の研究にもラマンが利用されている。

4) 印刷関連の応用

現在は少なくなったがコピー機のドラムに使われているセレンの構造解析もラマンが得意としている。セレンは可視領域に吸収があり共鳴ラマン効果が観測される。セレンはリング状構造と直鎖状構造をもち、それがラマンスペクトルには明確に現れる。コピー機の一部が劣化しコピー性能が落ちてくる原因を探るためにはラマン分光法による構造解析はなくてはならない分析法である。最近、高画質用プリンターのインクジェット部に結晶シリコンデバイスが使われているが、この部分の残留応力評価にも顕微ラマンが有用である。

6. おわりに

以上、ラマン分光法の簡単な紹介をしたが、赤外分光法も含めて振動分光法はその情報の多さと手軽に測定できる手法であることから今後ますます発展していくものと思われる。

引用文献

- 1) 田隅三生：FT-IRの基礎と実際、東京化学同人(1986)。
- 2) N. J. Harrick : Internal Reflection Spectroscopy (Harrick Scientific Co.) (1979)
- 3) 石田初男：赤外・ラマン・振動 [III], 南江堂(1987) p. 65.
- 4) 末高治：分光研究, **26**, 251 (1997)。
- 5) 神戸謙次郎編：“分子科学講座10, 光と分子I”, 共立出版, (1972)。
- 6) 水島三一郎, 島内武彦：“赤外線吸収とラマン効果”, 共立出版 (1972)。
- 7) 池田照樹：表面, **25**, 267, (1987)。
- 8) 河東田隆：“レーザーラマン分光法による半導体の評価”, 東京大学出版会 (1988)。